

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-040204

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl. H01M 10/42
H01M 2/12
H01M 2/26
H01M 10/04

(21)Application number : 09-187960

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 14.07.1997

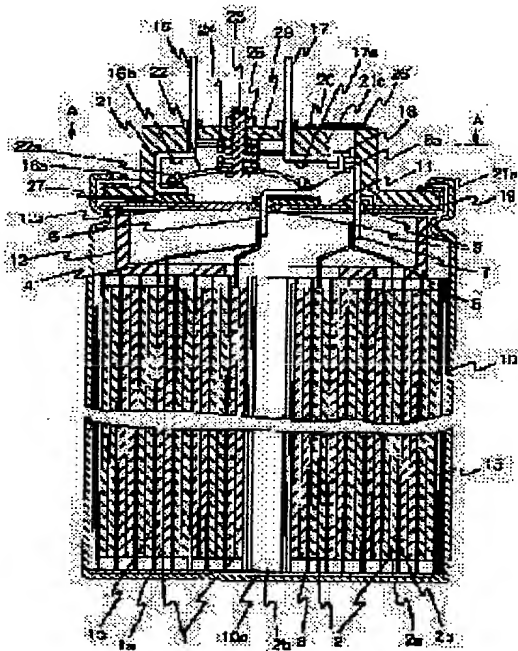
(72)Inventor : KOBAYASHI MORIO
MIYAMOTO YOSHIMI
TAKANUMA AKIHIRO
MATSUKI KATSUYUKI

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the safety of a battery by providing a safety device, which is connected to an internal terminal of each electrode and equipped with an outer terminal of each electrode, a terminal switching circuit by a thermally actuated switch or a pressure-actuated switch and a varistor element between positive and negative electrodes, in order to prevent overcharges and separate a battery with abnormal temperature rise.

SOLUTION: A temperature switch 22 has a contact 22a on the both ends of a bimetal and is normally curved downward to a lower contact to short-circuit a contact 16a of a positive electrode outer terminal and a contact 6a of a positive electrode internal terminal. When the temperature rises to a level not less than a preset temperature, its curve is suddenly reversed upward to an upper contact to short-circuit a contact 16b of the positive electrode outer terminal and a contact 17a of a negative electrode outer terminal. That is, if the temperature rises abnormally, the conductivity between the positive electrode outer terminal 16 and a positive electrode 1 of a power-generating element is cut off to short-circuit between the outer terminals of the positive and negative electrodes. A varistor element 29 protects the overcharging of a battery by setting a varistor voltage higher than end of charging voltage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-40204

(43)公開日 平成11年(1999)2月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

FI

H O 1 M 10/42

H O 1 M 10/42

P

2/12

101

2/12

101

2/26

2/26

B

10/04

10/04

$$Z$$

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-187960

(22) 出題日

平成9年(1997)7月14日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 小林 守夫

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地

株式会社日立製作所冷熱事業部内

(72)発明者 宮本 好美

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地

株式会社日立製作所冷熱事業部内

(72) 発明者 高沼 明宏

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地

株式会社日立製作所冷熱事業部内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

[最終頁に続く](#)

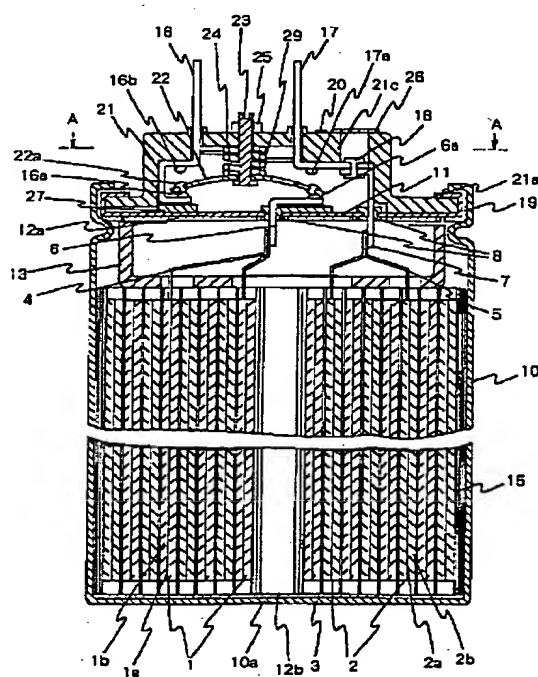
(54)【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池の異常温度上昇による発煙・発火・爆発の防止、および電池の過充電、逆充電、接点アークの防止により、電池の安全性の改善および電池の使い勝手の改善を図る。

【解決手段】電池ケースの封口部に熱応動の温度スイッチまたは圧力駆動の圧力スイッチによる端子切り替え回路を有する安全装置を設置し、電池の異常温度上昇や異常圧力上昇時に電極との通電を遮断し正負極端子間を短絡させることにより、異常電池を複数個直列接続された組電池から切り離す。

1



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極および負極をセパレータを介して対向させた電極群と電解液からなる発電要素を電池ケース内に収納し、各正負極をリード線で封口部材に貫通設置された各極内部端子に接続し、前記封口部材と各極外部端子を備えたスイッチケースが一体となり密閉されたスイッチケース内部に熱応動または圧力応動のスイッチによる内外部端子の切り替え回路を有すると共に正負極端子間に電池の充電終止電圧以上のバリスタ電圧のバリスタ素子を接続した安全装置により電池ケースの開口部を密封し、さらに前記スイッチケースの外部に電池ケース内のガス圧が設定値を越えると開放する防爆弁の放出部を設けたことを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気自動車、電動カート等の移動体機器、ビデオカメラ、パソコン等の携帯機器、停電時のバックアップ機器、及びセキュリティ機器等の製品の電源として使われる二次電池の過充電や短絡等の異常発熱、圧力上昇による発火や爆発を防止し、異常電池を切り離しバイパスして使用する電池の安全性に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の二次電池の異常電極を切り離す安全保護装置としては、特開平6-290767号公報に示されている通り、電池反応部と正又は負の極端子と他の極端子を兼ねる電池容器とを有する化学電池で、電池の異常反応時に発生するガス圧又は反応熱にて駆動する駆動部材により、電極に接続され絶縁材を介して電池容器を密封している仕切板と極端子間の導通を遮断し、極端子と電池容器間を短絡する方法が知られている。

【0003】また、特開平4-147574号公報に示されている通り、プラスチックフィルム基板上に金属皮膜を蒸着し、金属皮膜の一部をパターンニング除去して細いパターン幅のヒューズ部を形成し、さらに金属皮膜上に正極活物質を塗布して正極板とする。この正極板と負極板をセパレータを介して複数枚積層して電池としたものにおいて、正負極間短絡が発生した場合、短絡電流により正極板に設けた金属皮膜のヒューズが溶断し、異常正極板を切り離す方法等が知られている。

【0004】また、従来の二次電池の過充電保護としては、特開平5-234614号公報に示されている通り、正極と負極および電解液が密封された二次電池において、電池容器内の空隙部分に温度スイッチ又は温度ヒューズが電池に対して直列に、ツェナーダイオードが並列に電氣的接続されたもの、および、特開平5-325943号公報に示されている通り、正極と負極および電解液が密封された二次電池において、電池容器内の空隙部分に2個直列の温度ヒューズが電池の正極端子に直列に接続され、かつ2個の温度ヒューズの接続点と電池の負極端子間にツ

ェナーダイオードが接続されたものがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平6-290767号公報の例では電気通路となり、かつシール部材となる仕切板が絶縁材を介して電池容器の開口部に加締め構造で電池容器を密封している。この内側に曲げられた電池容器の開口端の内側と仕切板間に、電池の外部と接続される極端子がガス圧により移動可能に設置される構造となっている。従って電解液の漏れを防止するパッキンの役目をするポリプロピレン等の軟質の厚い絶縁材を介して仕切板を加締める必要があり、加締めバラツキにより仕切板の位置が上下方向に安定しないばかりか、軟質肉厚樹脂の経時温度変化により電池容器の密封が緩み、液漏れを起こしやすい。

【0006】また、電気接続部となる内側に曲げた電池容器開口端部と仕切板の距離及び平行度がばらつくため、極端子との間の接触・開離が確実に行われない等の不具合があった。また、極端子は外部と電氣的に接続されると共に極端子の移動可能が必須であり、一方の電極接続部である電池容器開口端部も電池外郭を形成しているため、外力により接続部が変形したり、ゴミ等が侵入したりしてスイッチ機能をさせるには実用上適さない構造であった。さらに、電気接触部が電池内やガス通路にあるため、電解液やその高温ガスにより電気接触部が腐食して接触不良や端子の切り替え動作不良が発生し易いばかりでなく、可燃性の電解液の高温ガスが接点アークにより着火する恐れもあった。

【0007】また、特開平4-147574号公報の例ではプラスチックフィルム基板上に蒸着した金属皮膜を正極の集電材とし、電流ヒューズをも兼ねているので金属皮膜厚さは200Å前後の薄いものであり、一般的に集電体として使われている金属箔の厚さ20μmに比べて非常に薄膜となってしまう。従って、電池の導電路である内部電気抵抗が大きくなり放電負荷特性が悪く、大きな電流が流せない基本特性の劣った電池となってしまう。

【0008】次に、上記特開平5-234614号公報や特開平5-325943号公報の例では過充電保護回路であるツェナーダイオードや電流遮断回路である温度ヒューズ、温度スイッチが電解液が充填された電池容器内に設置されており、電解液による腐食や電池作用時の電気化学による腐食から防御する必要がある。つまり、耐電解液性の材料にてツェナーダイオードや温度スイッチを密閉しなければならない。しかし、ツェナーダイオードや温度スイッチ等の部品は耐電解液の樹脂等で密閉可能であるが、各電機部品と電極との接続部は密閉が難しい。しかもツェナーダイオード、温度ヒューズ等の電気素子のリード線は銅系金属であるのが一般的であり、また正極集電体は電池の電気化学反応の関係からアルミニウム箔が使われており、銅リード線とアルミニウム箔の溶接が難しいことや電解液の中で異種金属を接続すると急速に腐

食断線に至るとい問題がある。

【0009】本発明は上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、過充電を防止し、複数個直列接続された二次電池の内、異常温度上昇した電池への通電を確実に遮断して異常電池のみを切り離し、その他の正常な電池で電池機能を継続し、安全性の向上を図ると共に、使い勝手の良い二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、正極および負極をセパレータを介して対向させた電極群と電解液からなる発電要素を電池ケース内に収納し、各電極をリード線で封口部材に貫通設置された各極内部端子に接続し、前記封口部材と一体となり各極外部端子を備え内部に熱応動または圧力応動のスイッチによる端子切り替え回路を有すると共に正負極端子間にバリスタ素子を備えた安全装置を電池ケースの開口部に設置し、防爆弁をスイッチのある密閉空間外としたものである。

【0011】前記安全装置は、通常は同極内部端子と同極外部端子間がスイッチを通して導通状態となり、温度上昇時または圧力上昇時は異極外部端子間がスイッチを通して導通状態となるようにしたので、異常電池のみが切り離されると共にバイパスされて使用されるものである。また、バリスタ素子のバリスタ電圧を電池の充電終止電圧以上に設定することにより電池の過充電保護ができるものである。更に電池の複数個直列使用時に、安全装置のスイッチが発電要素を切り離す際のスイッチ間にかかる高電圧によるアーク発生をバリスタ電圧に抑えることにより防止し、安全にスイッチ切り替えができるものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる二次電池の一実施例を、リチウムイオン二次電池を例にして図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の二次電池の一実施例を示す構造縦断面図であり、図2は図1のA-A断面図、図3は図2のB-B断面図である。同図において、1は正極であり、アルミ箔からなる正極集電体1aの両面に無機リチウムインターカレーション材料を正極活物質とする正極合剤1b（例えば活物質として LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等、導電剤としてカーボン、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを混合調整したもの）を保持させたものである。2は負極であり、銅箔からなる負極集電体2aの両面にリチウムインターカレーションカーボン材料を負極活物質とする負極合剤2b（例えば活物質として黒鉛、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを混合調整したもの）を保持させたものである。3はセパレータであり、微多孔性のポリエチレンフィルム、またはポリプロピレンフィルムからなる。なお、ポリエチレンフィルムは温度が上昇した時、

フィルム自身の熔融によって前記微多孔が閉じるシャットダウン開始温度が約130℃であり、ポリプロピレンフィルムのシャットダウン開始温度は約150℃である。

【0013】上記、正極1と負極2はセパレータ3を介して対向した状態で渦巻き状に捲回され、電極群15を形成している。この場合、セパレータ3は正極1、負極2よりも若干幅広く巻かれており、さらに巻芯部および巻き終り部において数回セパレータ3単独で巻かれており、正極、負極間及び電極群周囲との絶縁性を持たせている。この電極群15は電解液（図示せず）に浸漬されて発電要素となる。上記電解液は LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等のリチウム塩を電解質として有機溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の単独または混合物）に溶解したものが使われる。

【0014】10は電池ケースでステンレス鋼、ニッケルめっき鉄、ニッケルめっき銅やアルミニウムが使われ、上記電極群15と電解液からなる発電要素を有底円筒形の容器に収納し、封口部材11を有する安全装置20を被せてガスケット19を介して電池ケース10の開口部に加締め密封したものである。封口部材11はステンレス、ニッケルめっき鉄、ニッケルめっき銅、アルミニウム等の熱伝導性の良い金属材料からなる。また、電池ケース10内の封口部材11側および容器底部10aには電池内充電部と電池ケース10との電気絶縁性を保つために、絶縁板12a、12bが設置されている。4はアルミニウム材の正極リードであり、正極1の正極集電体1aとアルミニウム材の正極内部端子6に溶接等により接続されている。

【0015】5はニッケル又は銅材の負極リードであり、負極2の負極集電体2aとニッケル又は銅材の負極内部端子7に溶接等により接続されている。13は絶縁デスタントであり、電極群15と封口部材11間に、正極リード4および負極リード5を取りまとめて収納する空間を確保すると共に、電極群15が電池ケース10内で移動しないように抑えている。正極内部端子6、負極内部端子7は、封口部材11に、ガラスまたはプラスチック層を介在させて電気絶縁をすると共に、密封性を持たせたハーメチックシール8により貫通固定されている。

【0016】封口部材11に設けられた防爆穴11aは、切り込み等の弱点部を有する金属板や薄膜金属板からなる防爆弁9（図3）でシールされており、電池ケース10内の圧力が異常温度上昇により高圧になった場合に開裂し、電池ケース10の爆発を防止する。防爆弁9の部分に位置するスイッチケース21の鏝部21aにもガス抜き穴21bが開けられてガスが直接外部の大気中に放出できるようにしてある。防爆弁の設置場所として

は、噴出ガスが直接外部の大気中に放出される位置ならば、封口部材に限定されずどこでも良い。

【0017】防爆弁9の作動圧力としては、実使用時の電池ケース内の圧力上昇限度と、電池ケース自身および加締め部が先に破壊しない強度から決定され、 $10\text{ kg/cm}^2 \sim 20\text{ kg/cm}^2$ が望ましい。安全装置20はプラスチック等の絶縁材からなる鍔付き帽子形のスイッチケース21とその鍔部21a周辺を前記封口部材11の周辺部で包み込むように加締められて一体の密閉空間を形成し、その内部に熱応動のバイメタル、形状記憶合金、熱可溶体合金等からなる温度スイッチ22を内蔵している。

【0018】正極外部端子16および負極外部端子17はスイッチケース21の底面に内外に貫通して取り付けられており、スイッチケース外に出た部分が外部との電気接続部となる単電池の各極端子となる。正極外部端子16はスイッチケース21内ではコの字状をしており、向かい合った平行部内側に接点16a、16bを有している。負極外部端子17はスイッチケース21内でL字状に曲げられた水平部に接点17aを有し、先端部は負極内部端子7の先端部とハトメ18等により電気的に接続されている。操作穴21cは前記ハトメ接続をスイッチケース21外から作業する穴であり、作業後はプラスチック材の絶縁性のフタ26で塞がれ、スイッチケース内は密閉される。

【0019】一方、正極内部端子6のスイッチケース21内側ではL字状に曲げられた水平部に接点6aを有している。正極外部端子16の下接点16aと正極内部端子6の接点6aは下側に、正極外部端子16の上接点16bと負極外部端子17の接点17aは上側にそれぞれ平行に対向している。また、下側接点16a部端子の下側には絶縁台27が封口部材11に接着されて充電部と非充電部間の絶縁を保っている。前記、上側接点16b、17aと下側接点16a、6b間には温度スイッチ22がスプリング24を介し支持棒23によりスイッチケース21の底部にネジ込まれた後、ナット25により固定されている。支持棒23のネジ込み量を調整することにより温度スイッチ22の位置が調整でき、バイメタルの接点の接触圧力を適正にすることができる。

【0020】温度スイッチ22はバイメタル両端の両側に接点22aを有する両接点バイメタルであり、通常は下側接点側に湾曲して正極外部端子の接点16aと正極内部端子の接点6aを短絡し、設定温度以上に上昇すると上側接点側に急激に反転湾曲して正極外部端子の接点16bと負極外部端子の接点17aを短絡する。つまり、温度上昇により異常温度になると正極外部端子と発電要素である正電極の導通が遮断され、正負極の外部端子間が短絡するものである。スプリング24は、温度スイッチ22を支持棒23の端部に抑えるのと、温度スイッチ22が反転動作する時のバイメタル板の振動を吸収

して接点のチャタリング防止をする。

【0021】29はバリスタ素子であり、スイッチケース21内でバリスタ素子29の一方の端子が正極外部端子16または正極内部端子6に、バリスタ素子29の他方の端子が負極外部端子17または負極内部端子7に溶接等により接続されている。図示は代表して一方の端子を正極外部端子に、他方の端子を負極外部端子に接続してある。つまり、正負極端子間にバリスタ素子29が並列接続されている。バリスタ素子29は酸化亜鉛と数種の添加物を混合焼結したセラミックス半導体であり、両端子間に正または負の電圧を印加し、徐々に電圧を上げてバリスタ電圧に達すると、この電圧を保ったまま端子間に電流を流す働きがある。

【0022】図4は安全装置20の他の実施例を示す断面図である。図5は図4のC-C断面図、図6は図4のD-D断面図である。同図において安全装置20の構造のみが図1から図3の一実施例と異なるものであり、電池の正極、負極との接続や電池ケースとの結合は同じである。つまり、安全装置20が熱応動の温度スイッチの代わりに圧力駆動の圧力スイッチとなったものである。30はベローズやダイヤフラム等の圧力により伸縮する圧力可動体であり、封口部材11の開口穴11bを塞ぐように半田付けや溶接等により取り付けられている。31はスイッチ片であり、バネ性を有する導電材の平板からなり、一端部には両面に接点31aを有し、他端部は、正極外部端子16が端子ケース21の内側でL字状に曲げられた水平部に溶接またはリベット可締め等により接続されている。

【0023】スイッチ片31は絶縁材の押棒32と制動バネ33に挟まれて圧力可動体30とスイッチケース21の底部間に移動可能に設置されている。スイッチ片31の接点31aは、上側の負極外部端子17の接点17aと下側の正極内部端子6の接点6aの間に配置され、各接点に対向している。通常電池ケース10内の圧力が低いときは、圧力可動体30の膨張力よりも制動バネ33の力が強く、圧力可動体30は電池ケース側に押し下げられてスイッチ片31の接点31aは正極内部端子の接点6aと接触している。

【0024】逆に電池ケース内の圧力が設定圧力以上に上昇すると、圧力可動体30の膨張力が制動バネ33の力に打ち勝ち、圧力可動体が膨張してスイッチ片31を押し上げ、接点31aは上側の負極外部端子の接点17aと接触する。つまり、前記一実施例と同じように温度上昇により二次的に圧力が上昇したり電解液分解ガスの発生により圧力上昇すると正極外部端子と発電要素である正電極の導通が遮断され、正負極の外部端子間が短絡するものである。また前記一実施例と同じように、防爆弁9はスイッチケース21のスイッチ内蔵密封空間外に、バリスタ素子29の両端子が正極外部端子16または正極内部端子6と負極外部端子17または負極内部端子

子7に溶接等により接続されている。

【0025】図7は本発明の非水電解液二次電池を複数個直列接続した場合の電気回路図である。同図では n 個の単電池(40a~40n)を直列接続した場合を示し、単電池の電圧を $E(V)$ とすると、組電池の出力端子X-Y間の電圧は $n \times E(V)$ となる。cは正極外部端子16、aは発電要素の正極に接続された正極内部端子6、bは発電要素の負極に接続された負極外部端子17を表している。通常は端子cは端子a側に接触しており、異常温度上昇すると端子cは端子b側に切り替わる。またVTはバリスタ素子29を表し、電池の正極端子にカソードを負極端子にアノードを接続している。

【0026】次に、本発明による非水電解液二次電池の組み立て方法について説明する。先ず、正極1および負極2にそれぞれ正極リード4、負極リード5をスポット溶接または超音波溶接により取り付けておく。このとき、電池容量の大きさにより取り付けるリードの数は増減される。上記正極1、負極2をセパレータ3を介して捲回し、巻終わり部はテープ等で止めて電極群15を作る。有底円筒形容器の底部10a側から絶縁板12b、電極群15、絶縁デスタント13の順に入れ、正極リード4、負極リード5をそれぞれ束ねてまとめておく。一方、安全装置20はスイッチケース21内にバリスタ素子29および温度スイッチ機構または圧力スイッチ機構を組み込み、封口部材11で蓋をして密閉一体構造としておく。次に、絶縁板12aを安全装置20の封口部材11側に重ね合わせ、正極リード4、負極リード5を封口部材11の正極内部端子6、負極内部端子7に溶接する。次に電池ケース10の開口部付近にネッキング成形してから電解液を注入し、安全装置20をガasket19を介して加締めにより密封して完成する。このように、安全装置20を備えた二次電池を従来の組立工程と変わりなく組立てられるので作業性が良い。

【0027】次に、本発明による二次電池の作用について説明する。電池は充電回路の故障により設定電圧以上に過充電されると、リチウムインターカレーションとしての電池反応以外の電解液を分解する化学反応を起こし、電池を劣化させると共に電池の温度を上昇させる。さらに、過充電が進んだり急速充電されると、負極にデンドライト反応によりリチウム金属が析出し、電極間の絶縁材であるセパレータ3を突き破り、正・負極間短絡を起こす事故となる。また、通常の電池の使用温度範囲を越えた高温での使用や、誤使用による外部短絡、何らかの原因による電池内の内部短絡によっても、電池は発熱し異常温度となる。二次電池の温度が上昇すると、正極1、負極2間にあるセパレータ3のフィルムが130℃~150℃で溶融し、フィルムの微多孔が閉じて正負電極間のリチウムイオンの移動を停止させるシャットダウン効果により電流を遮断する働きがある。

【0028】しかしながら、セパレータの材料であるポ

リエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムは、更なる温度上昇により溶融収縮し、正負電極間の絶縁性が確保できずに、電極間短絡に至ってしまう場合がある。電池内温度が150℃を越えると、電極に使われている正極活物質が熱暴走を起こし、発煙・発火・爆発に至る危険な温度領域となる。つまり、正極活物質である $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等の結晶格子からの酸素脱離反応により急激な発熱を伴い熱暴走状態になる。酸素脱離開始温度は活物質の種類や各元素の構成比、充電状態により異なるが150℃~400℃の範囲にある。

【0029】ここで電池が何らかの原因により異常温度上昇し、電池内の電解液が分解してガス発生したり、電解液と正極、負極の活物質が化学反応を起こしてガス発生して電池ケース内の圧力が上昇した場合を考えてみる。電池の異常温度上昇は熱伝導の良い封口部材11を通して安全装置20の温度スイッチ22の温度を上昇させ、バイメタルが反転して正極外部端子と発電要素である正電極の導通が遮断され、正負極の外部端子間が短絡するようにスイッチが切り替わる。

【0030】または、電池ケース内の圧力上昇により圧力可動体30が制動バネ33の力に打ち勝って膨張し、スイッチ片31を押し上げて接点31aは正極内部端子側から負極端子側に切り替わる。つまり、図7の異常単電池のc-a間の導通が遮断され、c-b間が短絡される。従って、異常単電池が直列回路から切り離され、異常単電池をバイパスした正常電池の直列回路が形成され、出力電圧は $(n-1) \times E(V)$ で運転を継続する。さらに電池内の圧力が上昇して10kg/cm²~20kg/cm²になると、防爆弁9が開裂しガスを電池ケース外に放出して、電池の爆発力を軽減する。この時、高温ガスはスイッチのある密閉空間外のガス抜き穴21bから放出されるので、スイッチを腐食させたり、電解液の高温ガスに着火したりすることがない。温度スイッチの作動温度としては電池の実用温度を阻害しない範囲と電池の劣化が加速される温度以上およびセパレータ溶融温度以下との関係から80℃~130℃が望ましい。

【0031】また温度下降時の復帰温度は-20℃以下にして、実用温度範囲では恒久的に作動した状態を継続する又は非復帰とするのが望ましい。つまり、一度異常温度により作動した後は強制的に温度スイッチを-20℃以下に冷却しないと復帰しないようにしたので、異常要因をチェックできると共に安全性を確保できるものである。

【0032】一方、圧力スイッチの作動値は防爆弁の解放圧力より低く設定され、電池が異常と判定される初期圧力の3kg/cm²以上で作動させるのが望ましい。圧力スイッチは電池異常の初期の段階で電池を切り離して電流を遮断することにより、電池内の温度上昇および圧力上昇の速度を抑え、防爆弁の作動にまで至るのを防止し

たり、防爆弁が作動するにしても爆発力を最小限度に抑制して防爆弁の破裂を安全に導く効果がある。

【0033】上記実施例では正極外部端子を基準端子として正極内部端子と負極端子を切り替える構造で説明したが、正極および負極をそれぞれ正極内部端子と負極内部端子に逆に接続しても全く同じ機能を有するものである。

【0034】次に、充電回路が故障して例えばリチウムイオン二次電池の電極間電圧が充電終止電圧の4.2Vになっても充電が止まらない場合を考えてみる。バリスタ素子29のバリスタ電圧を充電終止電圧以上でこれよりも僅かに高い4.3Vに設定しておけば、単電池電圧が4.3Vに達するとバリスタ素子はバリスタ電圧の4.3Vを保持したまま電流を流し、単電池へはこれ以上の電圧がかからず過充電を防止できる。バリスタ電圧の設定値は充電終止電圧以上で、限りなく充電終止電圧に近いほど、過充電量が少なく保護できる。

【0035】一般的にリチウムイオン二次電池の場合、充電終止電圧以上に過充電されると電池の温度上昇や電解液分解ガス発生による圧力上昇が生じ、5V以上になると発火・爆発等の危険状態になる。この過充電の防止は、バリスタ素子29の両端子を電池の正極外部端子16または正極内部端子6と負極外部端子17または負極内部端子7に接続すれば、接続箇所には関係なく同じ効果が得られる。

【0036】また、バリスタ素子29の一方の端子を正極外部端子16に、他方の端子を負極端子16または6に接続した場合には次の効果が得られる。図7において、n個の単電池が直列接続された組電池のうち1個の単電池が異常となり、正極外部端子cが正極内部端子aから負極端子bに切り替わる際に、つまりa-c間の接点離れた瞬間にa-c間には $n \times E$ の高電圧がかかり、アーク電流が発生して続流となり、直流電流のため続流が切れないという問題がある。しかし、バリスタ素子VTの端子間にスイッチのa-c端子があるために、a-c端子間にかかる電圧はバリスタ電圧（ほぼ単電池1個分の充電終止電圧）以下に抑えられ、アーク電流の発生を防止できる。したがって、異常電池を切り離してバイパスさせるスイッチ切り替えが、バリスタ素子のバリスタ電圧の効果により安全確実に行われるものである。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、正極および負極をセパレータを介して対向させた電極群と電解液からなる発電要素を電池ケース内に収納し、各電極を熱応動の温度スイッチまたは圧力駆動の圧力スイッチにより端子切り替えができると共にバリスタ素子を正負極端子間に接続した安全装置により電池ケースの開口部を密封したものであり、前記安全装置は、通常は同極内部端子と同極外部端子間がスイッチを通して導通状態と

なり、電池の温度上昇時または圧力上昇時は異極外部端子間がスイッチを通して導通状態となるようにした。したがって、複数の単電池が直列接続されて使用される組電池の場合、ある単電池が異常温度上昇すると異常電池のみが切り離され、残りの正常電池は継続使用できるので安全性が確保できると共に使い勝手が良い。

【0038】また、接点を有するスイッチにより端子切り替えを行うので動作が確実に接触抵抗も少ないので、安全性の高い放電特性の優れた二次電池を提供できる。また、安全装置の受熱板となる封口部材は熱伝導の良い一枚の金属板であるので、電池内部の熱変化に対して熱応答性が良く、電池ケース封口部の密閉信頼性が高い。さらに、スイッチによる端子切り替え回路とバリスタ素子が端子ケース21と封口部材11でインクローズされており、電解液から隔離されるのでスイッチの接点やバリスタ素子等の電気品が、電解液により腐食される心配がない。かつ、防爆弁がスイッチのある密閉空間外にあるので、ゴミやガス等が入る恐れがなく接点の接触不良が少なく、接点アークにより噴出した可燃性電解液の高温ガスに着火の恐れのない安全装置とすることができる。

【0039】また、安全装置に内蔵されたバリスタ素子のバリスタ電圧を単電池の充電終止電圧より僅かに高い電圧に設定することにより、各単電池の過充電を防止できる。更にバリスタ素子を正極外部端子と負極端子間に接続することにより、スイッチの接点切り替え時のアーク電流の発生が抑えられ、安全確実なスイッチ切り替えができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池の一実施例を示す構造断面図である。

【図2】図1のA-A断面図である。

【図3】図2のB-B断面図である。

【図4】本発明の二次電池の安全装置の他の実施例を示す構造断面図である。

【図5】図4のC-C断面図である。

【図6】図4のD-D断面図である。

【図7】本発明の二次電池を直列接続した電気回路図である。

【符号の説明】

1…正極、1a…正極集電体、1b…正極合剤、2…負極、2a…負極集電体、2b…負極合剤、3…セパレータ、4…正極リード、5…負極リード、6…正極内部端子、6a…正極内部端子の接点、7…負極内部端子、8…ハーメチックシール、9…防爆弁、10…電池ケース、10a…容器底部、11…封口部材、11a…防爆穴、11b…開口穴、12a、12b…絶縁板、13…絶縁デスタント、15…電極群、16…正極外部端子、16a、16b…正極外部端子の接点、17…負極外部端子、17a…負極外部端子の接点、18…ハトメ、19

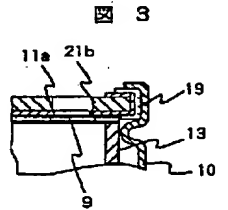
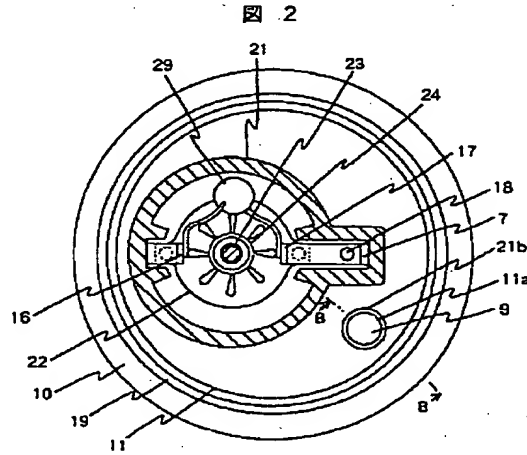
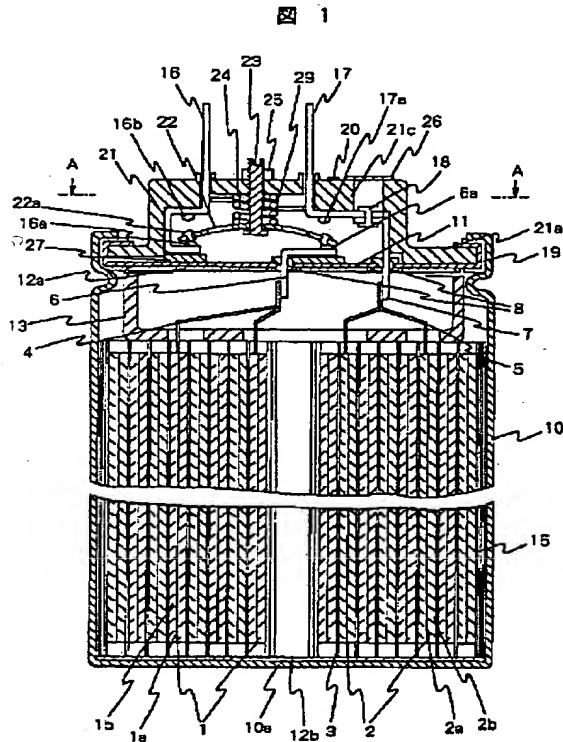
…ガスケット、20…安全装置、21…スイッチケース、21a…鍔部、21b…ガス抜き穴、21c…操作穴、22…温度スイッチ、22a…温度スイッチの接点、23…支持棒、24…スプリング、25…ナット、

26…フタ、27…絶縁台、29…バリスタ素子、30…圧力可動体、31…スイッチ片、31a…スイッチ片の接点、32…押棒、33…制動バネ、40a、40b、40n…単電池。

【図1】

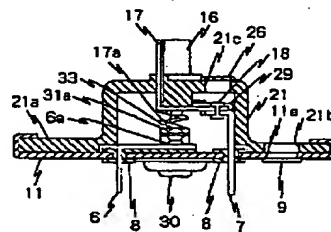
【図2】

【図3】



【図6】

図 6



【図4】

【図5】

図 4

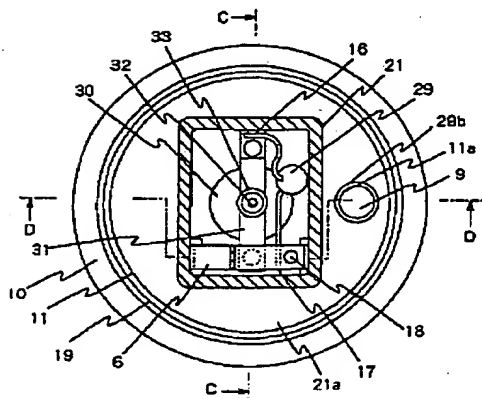
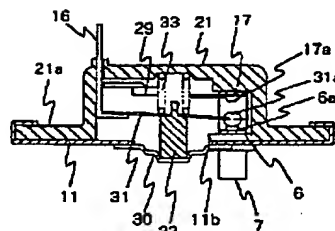
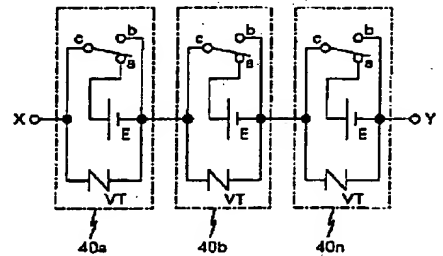


図 5



【図7】

図 7



フロントページの続き

(72)発明者 松木 勝行
栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地
株式会社日立製作所冷熱事業部内